(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 17. Juli 2003 (17.07.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/058234 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: 33/02, 27/62

G01N 33/18,

(72) Erfinder; und

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE02/04646

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Dezember 2002 (19.12.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 00 802.7

11. Januar 2002 (11.01.2002)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Straße, 52425 Jülich (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BONER, Markus [DE/DE]; Hauptstrasse 350, 50169 Kerpen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT. BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR. IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

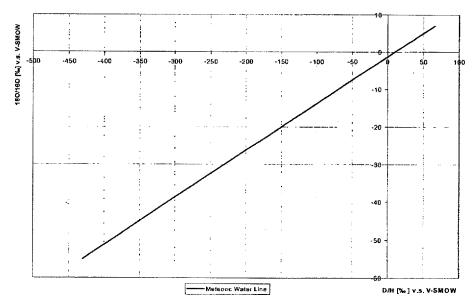
Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR IDENTIFYING SUBSTANCES, WHICH ARE MARKED WITH DEUTERATED WATER AND WHOSE HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPE RATIOS ARE DETERMINED BY MEANS OF MASS SPECTROSCOPY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR IDENTIFIZIERUNG VON STOFFEN, DIE MIT DEUTERIERTEM WASSER MA-KIERT, UND DEREN WASSERSTOFF- UND SAUERSTOFFISOTOPENVERHAELTNISSE MASSENSPEKTROSKOPISCH BESTIMMT WERDEN



(57) Abstract: According to the inventive method, water is enriched with deuterium, added to a sample and the ratio D/H to 18()/16() is measured by means of mass spectroscopy. Since the ratio is always constant, even extremely small amounts of marked water can be detected even in the case of very large dilutions.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

vor Ablauf der f\(\tilde{\text{u}}\)r \(\tilde{\text{Anderungen}}\) der Anspr\(\tilde{\text{u}}\)che geltenden
Frist; Ver\(\tilde{\text{offentlichung}}\) wird wiederholt, falls \(\tilde{\text{Anderungen}}\)
eintreffen

WO 03/058234 A1

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

⁽⁵⁷⁾ Zusammenfassung: Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird Wasser mit Deuterium angereichert, einer Probe zugegeben und eine massenspekroskopische Messung des Verhältnisses D/II zu ¹⁸0/¹⁶0 durchgeführt. Da das Verhältnis immer konstant ist, können auch geringste Mengen an markiertem Wasser noch bei sehr grossen Verdünnungen nachgewiesen werden.

WO 03/058234

PCT/DE02/04646

Beschreibung

Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser makiert, und deren Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhaeltnisse massenspektroskopis chi bestimmt werden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser markiert sind.

5

10

15

20

25

Bei Lebensmitteln, Futtermitteln und Arzneimitteln besteht der Bedarf, einen eindeutigen Nachweis über die Herkunft zu haben. So ist es beispielsweise für Reklamationszwecke erforderlich nachzuweisen, von welchem Lieferanten ein Rohstoff geliefert wurde. Umgekehrt wünschen sich Lieferanten die Möglichkeit durch eindeutigen Herkunftsnachweis um sich vor Schadensansprüchen zu schützen, die fälschlicherweise an sie gerichtet wurden. Nach dem Stand der Technik ist es bekannt, die gelieferten Stoffe durch Markierung mit Isotopen zu kennzeichnen. Hierzu werden Substanzen eingesetzt, welche mit den schweren stabilen Isotopen der Bioelemente ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O oder ²H angereichert sind. Diese stabilen Isotope kommen in der Natur und damit auch in den zu markierenden Stoffen in natürlichen Verteilungsbreiten vor, so daß sehr hohe Konzentrationen der markierten Substanzen zugesetzt werden müssen um eine signifikante Abweichung zu bewirken. Bei der Markierung nach dem Stand der Technik muß auch der Problematik Rechnung getragen werden, daß die Proben, deren Herkunft identifiziert werden soll gegebenenfalls auch verdünnt werden. Dies ist beispielsweise bei Fruchtsäften denkbar. Auch

nach der Verdünnung muß die Konzentration von stabilem Isotop immer noch signifikant über der natürlich vorkommenden Konzentration liegen, damit ein Nachweis über die Herkunft erfolgen kann. Die Folge ist, daß entsprechend hohe Konzentrationen markierter Substanz eingesetzt werden müssen. Dies hat jedoch einen hohen Verbrauch an markierter Substanz und damit verbunden hohe Kosten zur Folge. Weiterhin können insbesondere bei Nahrungsmitteln durch unerwünscht hohe Konzentrationen an markierter Substanz toxische Nebenwirkungen auftreten, die nicht akzeptabel sind. Ist die Verdünnung beliebig hoch, so kann die Markierung gegebenenfalls nicht mehr gemessen werden.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung ein universelles Verfahren zur Identifizierung von Substanzen zu schaffen, welches kostengünstig ist und bei dem keine toxischen Stoffe eingesetzt werden müssen. Weiterhin soll das Verfahren auch eine Identifizierung ermöglichen, wenn die mit der Markersubstanz versehene Substanz extrem verdünnt worden ist, so daß sich das Vorkommen des stabilen Isotops in der Probe nicht mehr von der natürlichen Konzentration des stabilen Isotops in der Natur unterscheidet.

25

5

10

15

20

Ausgehend vom Oberbegriff des Anspruchs 1 wird die Aufgabe, mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen, erfindungsgemäß gelöst.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nunmehr möglich, die Herkunft von Stoffen kostengünstig und sehr genau zu bestimmen. Toxische Nebenwirkungen werden vermieden. Weiterhin wird die Zuverlässigkeit der Methode selbst bei extremer Verdünnung der Probe nicht gemindert.

5 Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

> Im Folgenden soll die Erfindung beschrieben werden. Die Figuren zeigen verschiedene Graphen.

10 Es zeigt:

20

- Fig.1: Abhängigkeit der ¹⁸O-Konzentration von der D-Konzentration in natürlichem Wasser.
- Fig.2: Einfluß der Verdünnung auf die Markierung nach dem Stand der Technik am Beispiel von Fruchtsaft.
 - Fig.3: Minimale und maximale Bereiche für δ -Werte für natürliche Proben von Wasser, weltweit und regional (Deutschland).
 - Tabelle 1: δ -Werte für verschiedene internationale Standardwasser.
- 25 Tabelle 2: Verdünnungsreihe gemäß Figur 2.
 - Tabelle 3: Prozentuale Häufigkeit von D in Wasser regionaler Herkunft (DE).
- Die Isotopenverhältnisse von H/D und ¹⁸O/¹⁶O für Wasser 30 korrelieren in der Natur. Das heißt in natürlich vorkommendem Wasser ist einer erhöhten Konzentration an D eine höhere Konzentration an O¹⁸ zugeordnet. Der Zusam-

menhang wir durch die Gesetzmäßigkeit nach Formel 1 beschrieben.

 $\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10$

5

10

15

20

25

30

Formel 1

Die in Formel 1 beschriebene Funktion ist eine Gerade und wird als "Meteoric Water Line" bezeichnet. Auf ihr befinden sich die in der Natur vorkommenden Zusammensetzungen von Wasser bezüglich des Verhältnisses H/D / 180/160.

Der Graph ist in Figur 1 dargestellt. In ihm ist die Abszisse die Konzentration ¹⁸0/¹⁶0 in Promille und die Ordinate die Konzentration H/D in Promille. In Tabelle 1 sind Beispiele für verschiedene Sorten von Wasser gezeigt. In der Spalte "Verbindung" befinden sich die verschiedenen Wasserproben SMOW, ein Wasserstandard, dessen Verhältnis D/H per Definition auf null gesetzt wird. Darunter sind Abweichungen von SMOW in Promille sowie die Reproduzierbarkeit der massenspektrometrischen Messungen der Verhältnisse D/H angegeben. In Spalte 1 sind weiterhin GISP = Grönlandwasser, Slap = Antarktiswasser und zum Vergleich Wasser aus Jülich. Spalte 2 gibt die relative Häufigkeit von H und D in Atom-% an, und in Spalte 3 ist das Verhältnis δ in Promille. Das Verhältnis δ aus Formel 1 wird massenspektroskopisch gemäß Formel 2 bestimmt. Notwendig ist hier für die exakte Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse von H/D und 180/160. Hierzu werden vorzugsweise Stabil Isotopen Massenspektrometer (IRMS) eingesetzt.

5

10

15

In Figur 3 sind die Bereiche der zu erwartenden Werte für δ für einige natürliche Proben angegeben. Die Abszisse ist wie in Figur 2 für δ -Werte gegen den Standard SMOW skaliert. Beispielhafte Wasserwerte aus dieser Figur sind in Tabelle 3 angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Nachweis der Herkunft von Stoffen mittels stabiler Isotope kann in der Futtermittel-, Lebensmittel-, und Arzneimittelidentifizierung auch in großtechnischem Maßstab eingesetzt werden. Es ist besonders kostengünstig, da nur sehr geringe Mengen mit Deuterium angereichertem Wasser eingesetzt werden müssen. Eine toxische Belastung der Proben findet nicht statt, da das markierte Wasser insbesondere in den geringen Mengen untoxisch ist. Die Methode ist unanfällig gegen Verdünnungseffekte. Verwenden zwei Hersteller markiertes Wasser verschiedenen Anreicherungsgrades, so kann die Herkunft unterschieden werden.

15

Patentansprüche

- Verfahren zur Identifizierung von Stoffen, die mit deuteriertem Wasser markiert sind, dadurch gekennzeichnet,
 daß eine Probe des Stoffes, die mit Deuteriumhaltigem Wasser eines bekannten Deuteriumgehaltes versetzt ist einer massenspektroskopischen Untersuchung unterzogen wird, wobei der Gehalt an Deuterium (D), H und an ¹⁸O, ¹⁶O bestimmt wird und durch Ermitteln des Verhältnisses von Deuterium und ¹⁸O verglichen wird, ob das Verhältnis von D/H / ¹⁸O/¹⁶O dem natürlichen Verhältnis abweicht.
 - 2 . Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stoff eine Komponente aus der Gruppe Futtermittel, Lebensmittel und Arzneimittel eingesetzt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stabil Isotop Massenspektrometer eingesetzt wird.



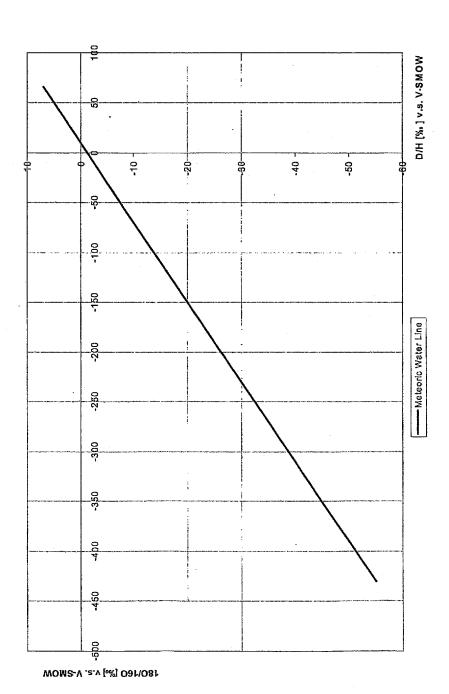
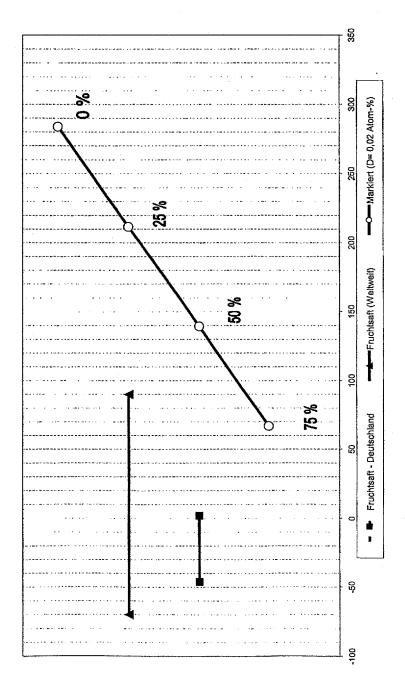


Tabelle 1:

Wasserarten	relative Häufigkeit in	keit in	Stabil
	Atom-%		Isotopenverhältniswert 8 in
			[‰] v.s. V-SMOW
	${ m H_{I}}$	(н _г) а	
V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)	99,984424	0,015576	0
GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation)	99,987382	0,012618	-189,9
$V ext{-}SLAP$ (Vienna Standard Light Antartic Precipitation)	99,991091	60680000	-428
Grundwasser Jülich	99,985222	0,014778	-51,2
Messreproduzierbarkeit bezogen 99,984423		0,015577	0,1
aut Divio W.			

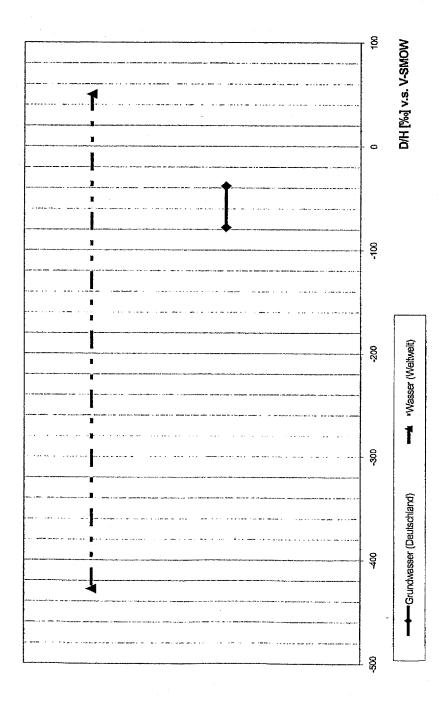


Figur 2

4/6

Tabelle 2:

Zusatz von Wasser in %	Verdünnungseinfluß: 8 (D/H)
$[\delta (D/H) = -30 \% \text{ v.s. V-SMOW}]$	in [‰] v.s. V-SMOW
0	284,0
25 %	211,8
%08	139,5
75 %	0,78



Figur 3:

Tabelle 3:

	δ (D/H) in [‰] v.s. V-SMOW	D in Atom-%
Cuxhaven	-48,9	0,01481
Jülich	-51,2	0,01477
Konstanz	-75,9	0,01439

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No PCT/DE 02/04646

		,	
IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER G01N33/18 G01N33/02 G01N27/	/ 62	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification sy	ation symbols)	
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields sea	rched
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data t	ase and, where practical, search terms used)	
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ, EMBASE, INSF	EC, BIOSIS	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ®	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
Х	SCHOELLER D A ET AL: "TOTAL BOD MEASUREMENT IN HUMANS WITH OXYGE LABELED AND DEUTERIUM LABELED WA AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUT vol. 33, no. 12, 1980, pages 268	N-18 TER" RITION.	1,3
Y	XP009009038 ISSN: 0002-9165	2033,	2
	the whole document		
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in	annex.
° Special cat	egories of cited documents :		
A documer	nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance ocument but published on or after the international	*T* later document published after the interns or priority date and not in conflict with the cited to understand the principle or theor invention.	e application but y underlying the
which is citation	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified)	 "X" document of particular relevance; the clain cannot be considered novel or cannot be involve an inventive step when the docur "Y" document of particular relevance; the clain cannot be considered to involve an invertigation. 	considered to ment is taken alone med invention
other m "P" documer	nt published prior to the international filling date but	ments, such combination being obvious in the art.	other such docu- to a person skilled
	an the priority date claimed ctual completion of the international search	'&' document member of the same patent fan Date of mailing of the international search	
15	5 April 2003	06/05/2003	
Name and m	ailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Authorized officer	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Klein, M-O	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rai Application No PCT/DE 02/04646

	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Υ	ROSSMANN A ET AL: "MULTIELEMENT STABLE ISOTOPE RATIO ANALYSIS OF GLYCEROL TO DETERMINEITS ORIGIN IN WINE" ZEITSCHRIFT FUER LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, VOl. 207, no. 3, 1998, pages 237-243, XP000982669	2
A	ISSN: 1431-4630 the whole document	3
A	KOZIET J ET AL: "Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water. An European inter-laboratory comparison study" ANALYTICA CHIMICA ACTA 1995 NETHERLANDS, vol. 302, no. 1, 1995, pages 29-37, XP001146618 ISSN: 0003-2670 the whole document	1-3
A	PUPIN A M ET AL: "Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (Citrus sinensis)." JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 46, no. 4, April 1998 (1998-04), pages 1369-1373, XP001146617 ISSN: 0021-8561 the whole document	1-3
4	US 5 979 228 A (SMITH BRIAN ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) the whole document	1-3
4	ROSSMANN A ET AL: "Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany" ZEITSCHRIFT FUER LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, vol. 208, no. 5-6, 1999, pages 400-407, XP002215533 ISSN: 1431-4630 the whole document	1-3
1	DUNBAR J ET AL: "OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN FRUIT AND VEGETABLES JUICES" PLANT PHYSIOLOGY (BETHESDA), vol. 72, no. 3, 1983, pages 725-727, XP001147341 ISSN: 0032-0889 the whole document	1-3
	-/	

i aye ii vi Zz

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No PCT/DE 02/04646

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.		
WO 02 50560 A (SCHMIDT HANNS-LUDWIG; FUGANTI CLAUDIO (IT)) 27 June 2002 (2002-06-27) the whole document		1-3		
	1			
	-			
		Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 02 50560 A (SCHMIDT HANNS-LUDWIG; FUGANTI CLAUDIO (IT)) 27 June 2002 (2002–06–27) the whole document		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

onal Application No PCT/DE 02/04646

	Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
	US 5979228	Α	09-11-1999	NONE			
-	WO 0250560	A	27-06-2002	DE AU WO	10136460 A1 3328202 A 0250560 A2	13-02-2003 01-07-2002 27-06-2002	e .

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

lonales Aktenzelchen
PCT/DE 02/04646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 G01N33/18 G01N33/02 G01N27/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ GO1N\ H01L$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, EMBASE, INSPEC, BIOSIS

	ternal, WFI Data, FAU, EMBASE, INSPI	LC, D10313	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	SCHOELLER D A ET AL: "TOTAL BODY MEASUREMENT IN HUMANS WITH OXYGEN LABELED AND DEUTERIUM LABELED WAT AMERICAN JOURNAL OF CLINICAL NUTF Bd. 33, Nr. 12, 1980, Seiten 2686 XP009009038	N-18 FER" RITION,	1,3
Υ.	ISSN: 0002-9165 das ganze Dokument		2
		-/	
X Weit	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besondere "A" Veröffer aber n "E" ålteres i Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausgel "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem b	E Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist tillchung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie führt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, entzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmendedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlicherfinderischer Tätigkeit beruhend betra veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann *X* Veröffentlichung, die Mitglied derselben 	worden ist und mit der zum Versiändnis des der oder der ihr zugrundellegenden tung; die beanspruchte Erfindun hung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindun eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
	5. April 2003	06/05/2003	
Vame und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Klein, M-0	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

lonales Aktenzelchen
PCT/DE 02/04646

Kategorie®	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
U	5	рен. Унарияси М.
Υ	ROSSMANN A ET AL: "MULTIELEMENT STABLE ISOTOPE RATIO ANALYSIS OF GLYCEROL TO DETERMINEITS ORIGIN IN WINE" ZEITSCHRIFT FUER LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG	2
	UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 207, Nr. 3, 1998, Seiten 237-243, XP000982669 ISSN: 1431-4630	
A		3
	das ganze Dokument	
A	KOZIET J ET AL: "Determination of the oxygen-18 and deuterium content of fruit and vegetable juice water. An European inter-laboratory comparison study" ANALYTICA CHIMICA ACTA 1995 NETHERLANDS, Bd. 302, Nr. 1, 1995, Seiten 29-37, XP001146618 ISSN: 0003-2670 das ganze Dokument	1-3
A	PUPIN A M ET AL: "Use of isotopic analyses to determine the authenticity of Brazilian orange juice (Citrus sinensis)." JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, Bd. 46, Nr. 4, April 1998 (1998-04), Seiten 1369-1373, XP001146617 ISSN: 0021-8561 das ganze Dokument	1-3
4	US 5 979 228 A (SMITH BRIAN ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09) das ganze Dokument	1-3
4	ROSSMANN A ET AL: "Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany" ZEITSCHRIFT FUER LEBENSMITTEL-UNTERSUCHUNG UND -FORSCHUNG. A, EUROPEAN FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, Bd. 208, Nr. 5-6, 1999, Seiten 400-407, XP002215533 ISSN: 1431-4630 das ganze Dokument	1-3
,	DUNBAR J ET AL: "OXYGEN AND HYDROGEN ISOTOPES IN FRUIT AND VEGETABLES JUICES" PLANT PHYSIOLOGY (BETHESDA), Bd. 72, Nr. 3, 1983, Seiten 725-727, XP001147341 ISSN: 0032-0889 das ganze Dokument	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

l lonales Aktenzelchen PCT/DE 02/04646

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorieº	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 02 50560 A (SCHMIDT HANNS-LUDWIG; FUGANTI CLAUDIO (IT)) 27. Juni 2002 (2002-06-27) das ganze Dokument	1-3
·		
A Constitution of the Cons		
John Bottac	V210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1952)	

raye ZZ OI ZZ

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffe

🋫 ຸ die zur selben Patentfamilie gehören

onales Aktenzeichen
PCT/DE 02/04646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 5979228	A	09-11-1999	KEINE			
WO 0250560	A	27-06-2002	DE AU WO	10136460 A1 3328202 A 0250560 A2	13-02-2003 01-07-2002 27-06-2002	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamille)(Juli 1992)